

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

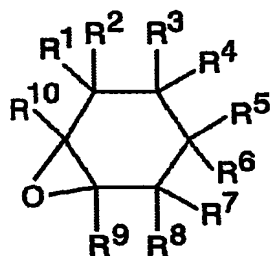
(10) 国際公開番号  
WO 2004/060958 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 59/24, 59/68, C08L 63/00 (MAESHIMA, Hisashi) [JP/JP]; 〒739-0651 広島県 大竹市 玖波 4-4-1 Hiroshima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016568
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003) (74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町 5 丁目 4 番地 クロスサイド麹町 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-381563  
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-0905 大阪府 堺市 鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前嶋 尚
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION AND PRODUCTS OF CURING THEREOF

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物及び硬化物

一般式 (1)



(57) Abstract: The invention provides a thermosetting resin composition capable of giving a product of curing reduced in cure shrinkage. The thermosetting resin composition comprises an alicyclic epoxy compound (a) represented by the general formula (1), a cationic polymerization initiator (i), a surfactant (e), and, if necessary, a polyol (b) having two or more hydroxyl groups at the ends: (1) wherein R<sup>1</sup> to R<sup>10</sup> are each hydrogen or a saturated or unsaturated C<sub>1-20</sub> hydrocarbon group with the proviso that an ether linkage, an ester linkage, or an alcoholic hydroxyl group may be contained in the hydrocarbon group, or R<sup>1</sup> to R<sup>10</sup> may be each a residue derived from a compound represented by the general formula (1) by the removal of one of R<sup>1</sup> to R<sup>10</sup>, or a residue derived therefrom by the removal of hydrogen from one of R<sup>1</sup> to R<sup>10</sup>, the wording "in the hydrocarbon group" meaning "inside the hydrocarbon group", "at the end of the hydrocarbon group", or "as the connection of the hydrocarbon group".

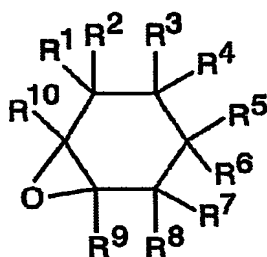
/続葉有/



## (57) 要約:

本発明は、熱硬化性であって低硬化収縮性の硬化物を与える熱硬化性樹脂組成物を提供する。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、下記一般式（１）に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物（a）、カチオン重合開始剤（i）、界面活性剤（e）、及び必要に応じて添加される末端に水酸基を二個以上有するポリオール（b）からなる。

一般式（１）



（R 1～R 10は、水素又はC 1～C 20の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよい。さらにR 1～R 10は、（１）式に示す構造からR 1～R 10のいずれか一つが除かれた残基又はR 1～R 10のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。）

## 明 細 書

## 硬化性樹脂組成物及び硬化物

## 5 技術分野

本発明は、熱硬化性樹脂組成物及び該組成物の熱硬化物に関するものであり、該硬化物が低硬化収縮性であるために特に精密な位置精度を要求される光部品や電子部品の組み立てなどに使用される接着剤や絶縁封止剤として有用な素材に関するものである。

10

## 背景技術

従来、接着剤、封止剤等として種々の硬化性樹脂組成物が使用されており、中でも無溶剤型への切替が進んでいる。しかし、アクリル系化合物をラジカル重合させる系では、酸素による重合阻害により硬化性が不十分であったり、モノマー臭気が強いなどの問題がある。

15

このため、特開平 1 1 - 3 0 2 3 5 8 号公報（請求項 1 ～ 4、段落 0 0 1 2、表 1）には、光カチオン重合性化合物と光酸発生剤とを少なくとも含有する光硬化性組成物において、該光カチオン重合性化合物が 5 0 ～ 1 0 0 重量%のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と 0 ～ 5 0 重量%の希釈剤とからなる光硬化性組成物は、硬化収縮率が 1 0 % 未満であることが報告されている。

20

また、特開平 1 1 - 1 2 4 9 5 号公報（請求項 1 及び 2、段落 0 0 1 6、実施例 1）には、光ディスク用紫外線硬化性組成物であって、ウレタン（メタ）アクリレート を 5 重量%以上含有し、硬化収縮率が 8 . 5 % 以下であることを特徴とする光ディスク用紫外線硬化性組成物が報告されている。

25

特開 2 0 0 2 - 2 5 6 0 5 8 号公報（段落 0 0 0 5）ではアクリル系 UV 硬化樹脂は 1 0 % 以上の大きな硬化収縮を示すことについて言及している。

硬化性樹脂組成物の硬化収縮を低減する方法としては、無機添加剤を配合する対策がとられているが、無機添加剤によって樹脂表面の平滑性が悪くなるばかりでなく、樹脂の強度低下を招来する危険もある。

エポキシ樹脂は優れた耐熱性と他の硬化性樹脂に比べて硬化収縮が小さいという特徴も具有しているが、硬化収縮についてはたとえそれが僅少なものであっても、硬化物内部のクラック発生や、被着物の変形の誘因となることがあるため、高い精度での寸法安定性が要求される用途には不適當である。

ところが、これまでの報告例はいずれも光硬化性の樹脂に関するものであり、一般に光硬化系は反応性が劣るとされている上、光の当たらないような複雑な形状の成形物には用いることができない欠点がある。そこで、複雑な成形物を得る為には熱硬化が望まれる。

エポキシ化合物の中でも脂環式エポキシは、高ガラス転移点（ $T_g$ ）の硬化物が得られること、塩素含有量が少ないこと等から電気材料用途で使用されている。

さらに、脂環式エポキシ樹脂に熱カチオン重合開始剤を配合し、これらを加熱することによりに短時間で硬化する特徴がある。ところが、脂環式エポキシ樹脂の熱カチオン重合を利用して得られた硬化物には硬化収縮が生じ、この硬化収縮によって発生する内部応力の為に、反り、クラック、剥離等を生じやすく、精密接着性などを必要とする分野には利用しにくいという欠点がある。

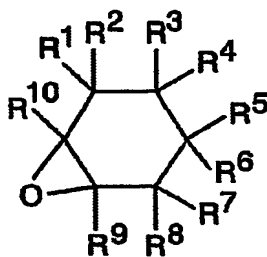
特開平 8-188702 号公報（請求項 1～6、段落 0015～0016、実施例）では、シアナート樹脂が熱膨張する性質に着目し、シアナート樹脂とビスフェノール A、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、メチルエチルケトンからなる硬化性組成物を熱硬化させてなる硬化物の硬化収縮が極めて小さいことが報告されている。しかし、前記硬化性組成物は溶剤を含むため無溶剤型で低硬化収縮を達成することが望まれていた。

本発明の目的は、熱硬化性であって低硬化収縮性の硬化物を与える熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明者は、上記問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、脂環式エポキシ化合物とポリオールと界面活性剤からなる組成物を可撓性フィルム上に塗布し、熱カチオン重合させることにより塗膜を形成させたところ、塗膜が形成された可撓性フィルムの反りが大きく改善されることを見出し、また、ポリエステル鎖を分子内にもつ脂環式エポキシ化合物の熱カチオン重合硬化物でも可撓性フィルムの反りが大きく改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、下記一般式(1)に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物(a)、カチオン重合開始剤(i)、及び必要に応じて加えられる界面活性剤(e)からなる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

一般式(1)

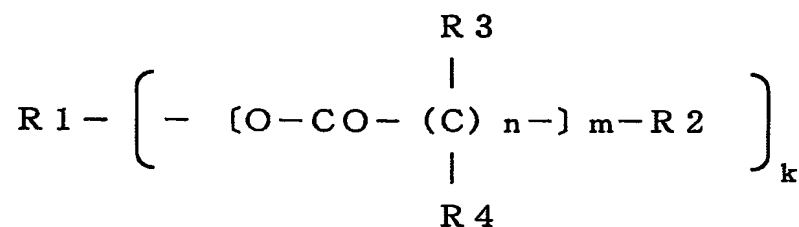


( $R^1 \sim R^{10}$ は、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよい。さらに $R^1 \sim R^{10}$ は、(1)式に示す構造から $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つが除かれた残基又は $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

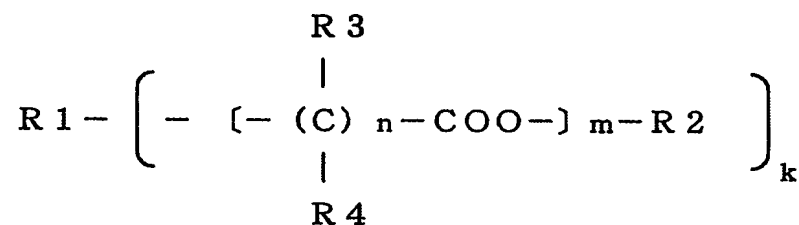
本発明の第2は、さらに、末端に水酸基を二個以上有するポリオール(b)を含んでなる本発明の第1記載の熱硬化性樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、下記一般式(2)に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物(a')、カチオン重合開始剤(i)、及び必要に応じて加えられる界面活性剤(e)からなる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

一般式 (2)

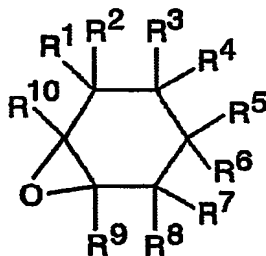


又は



- (R<sub>1</sub>は水素又はk個のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよく、R<sub>2</sub>は水素、ヒドロキシ基、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよく、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は水素、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、好ましくは水素またはメチル基であり、R<sub>1</sub>又はR<sub>2</sub>のいずれか少なくとも一つに下記式(1)に示す構造からR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれか一つが除かれた残基を含む。nは3~10の整数であり、mは2~10の整数であり、kは1~10の整数であり、複数個のR<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は互いに同一または異なっているとしてもよく、kが2以上のときはk個の基構造は互いに同一又は異なっているともよい。なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

一般式 (1)



( $R^1 \sim R^{10}$ は、水素又は $C_1 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基であり、該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよい。さらに $R^1 \sim R^{10}$ は、(1)式に示す構造から $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つが除かれた残基又は $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つから水素が除かれた残基であってもよい。

5   なお、基内とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。)

本発明の第4は、界面活性剤(e)は、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤(e1)、及び／又は、炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤(e2)であることを特徴とする本発明の第1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を提供する。

10   本発明の第5は、本発明の第1～4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物を提供する。

本発明の第6は、接着剤又は封止剤に使用される本発明の第5に記載の硬化物を提供する。

15   本発明の第7は、硬化収縮による反りが、測定法Aで1.5mm以下、測定法Bで6mm以下である本発明の第5又は6に記載の硬化物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、下記の二種類である。

20   一つは、前記一般式(1)に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物(a)、カチオン重合開始剤(i)(硬化触媒(c)や硬化剤(d)などが挙げられ、これらは、併用してもよい。)、及び界面活性剤(e)からなる熱硬化性樹脂組成物(I)である。

熱硬化性樹脂組成物(I)には、さらに、末端に水酸基を二個以上有するポリオール(b)が含まれていてもよい。

25   他の一つは、前記一般式(2)に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物(a')、カチオン重合開始剤(i)、及び界面活性剤(e)からなる熱硬化性樹脂組成物である。

脂組成物 (II) である。

#### 脂環式エポキシ化合物

本発明に用いる脂環式エポキシ化合物としては、前記式 (1) に該当する化合物として、CEL-2021P、CEL-2021A (前二者は共に 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、CEL-2000 (1-ビニル-3, 4-エポキシシクロヘキサン)、CEL-3000 (1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン)、サイクロマーA200、サイクロマーM100 (以上、ダイセル化学工業社製) など; 前記式 (2) に該当する化合物として、CEL-2081、エポリッドGT-401、エポリッドGT-403、エポリッドGT-301、エポリッドGT-302 (以上、ダイセル化学工業社製)、デナコール701 (アジピン酸ジグリシジルエステル) (ナガセ化成工業社製) などが挙げられる。

その他、デナコールEX-421、同201 (レゾルシンジグリシジリエーテル)、同211 (ネオペンチルグリコールジグリシジリエーテル)、同911 (プロピレングリコールジグリシジリエーテル)、同701 (アジピン酸ジグリシジルエステル) (以上、ナガセ化成工業社製) 等が使用できる。

#### ポリオール (b)

本発明に用いるポリオール (b) としては、多価アルコール成分と多塩基酸成分との縮合により得られる末端水酸基を有するポリエステルポリオール (b') が挙げられる。多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコールなどのジオール類、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリンなどのトリオール類、さらには、ペンタエリスリトール、ソルビトール等が挙げられ、多塩基酸成分としては、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、ヘット酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等が挙げられる。

また、ポリエステルポリオールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、



ソルビトール等を開始剤として環状ラクトン類を開環重合によって得られるもの、例えばプラクセル205、プラクセル220、プラクセル305、プラクセル308（以上、ダイセル化学工業社製）などが挙げられる。

上記以外のポリオールとしてポリエーテルポリオール（b''）を用いることができ、これには多価アルコールのアルキレンオキサイド付加体等が挙げられる。前記多価アルコールとしては、2価のものとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、ジエチレングリコール等が挙げられ、3価のものとして、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等が挙げられ、4価のものとしてジグリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。さらには、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、シュクロース等の多価アルコールが挙げられる。また、前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の1種以上が適宜に選択して用いられる。なお、  
10 ポリエーテルポリオールには、ポリエーテルポリオール中で、アクリロニトリルとスチレン等を重合して得られる、いわゆるポリマーポリオールが含まれる。

#### 硬化触媒（c）及び硬化剤（d）

本発明では、硬化触媒（c）及び硬化剤（d）としては、光又は熱によりカチオン種を発生させるカチオン重合開始剤（i）を用いることができる。

20 カチオン重合開始剤としてはスルホニウム塩系、ヨードニウム塩系、ジアゾニウム塩系、アレンーイオン錯体系等の化合物が使用できる。例えばスルホニウム塩系のUVACURE1590、UVACURE1591（以上、ダイセルUCB社製）、DAICAT11（ダイセル化学社製）、CD-1011（サートマー社製）、SI-60L、SI-80L、SI-100L（以上、三新化学社製）等；  
25 ヨードニウム塩系のDAICAT12（ダイセル化学社製）、CD-1012（サートマー社製）；ジアゾニウム塩系のSP-150、SP-170（旭電化工業社

製)などが挙げられる。さらに、トリフェニルシラノールなどのシラノール系のカチオン触媒も使用することができる。

本発明の熱硬化性樹脂組成物において、上記カチオン重合開始剤 (i) は脂環式エポキシ化合物 (a) 及びポリオール (b) の合計量 (又は脂環式エポキシ化合物 (a') の量) 100重量部に対し、0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは0.1から3重量部程度配合する。

カチオン重合開始剤 (i) の配合量が、0.01重量部以下では熱硬化性が著しく低下し、20重量部を超えると、増量効果が認められず不経済であるとともに、硬化物の物性低下を来すので好ましくない。

また、本発明において、硬化剤 (d) としては、酸無水物を使用することもできる。酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物などの、好ましくは分子中に脂肪族環又は芳香族環を1個又は2個有すると共に、酸無水物基を1個又は2個有する、炭素原子数4~25個、好ましくは8~20個程度の酸無水物が好適である。

この場合、酸無水物としては、カルボキシル基 (COOH基) を有する化合物の含有量が0.5重量%以下 (即ち、0~0.5重量%)、特に0.4重量%以下 (即ち、0~0.4重量%) のものを使用する。カルボキシル基含有量が0.5重量%より多いと結晶化するおそれがあり、好ましくない。この場合、カルボキシル基 (COOH基) の含有量としては、酸無水物硬化剤に対して0.3重量%以下 (即ち、0~0.3重量%)、特に0.25重量%以下 (即ち、0~0.25重量%) のものが同様の理由により好ましい。

なお、酸無水物の配合量は、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 モルに対し、硬化剤中の酸無水物基の比を 0.3～0.7 モルの範囲とすることが望ましい。0.3 モル未満では硬化性が不十分であり、0.7 モルを超えると、未反応の酸無水物が残存し、ガラス転移温度の低下となるおそれがある。より望ましくは 0.4～0.6

5 モルの範囲である。

その他、フェノール系の硬化剤等も使用することができる。

#### 界面活性剤 (e)

本発明において必要に応じて用いられる界面活性剤 (e) とは、組成物の微小凹部への充填性、硬化塗膜の表面平滑性、組成物の消泡性及び表面張力を調整する成分であり、一般的な消泡剤、表面平滑剤、湿潤分散剤等を用いることにより、充分

10 に目的を達成できるが、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤

(e1) 又は炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤 (e2) が望ましい。これらの化合物は、1 種又は 2 種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

市販品として、界面活性剤 (e1) としては B Y K 3 3 3 (ビックケミー社製)、界面活性剤 (e2) としては F C - 4 3 0 (住友スリーエム製) が挙げられる。

15

界面活性剤 (e) の好ましい配合量は、脂環式エポキシ化合物 (a) 及びポリオール (b) の合計量 (又は脂環式エポキシ化合物 (a')) を 100 重量部として、0.05～5 重量部、より好ましくは 0.1～2 重量部である。

界面活性剤の配合量が 0.05 重量部より少ない場合、微小凹部への充填性、表面平滑性、また組成物の消泡性に問題を生じ易くなり、一方、配合量が 5 重量部より多い場合、表面張力低下に起因して組成物塗布時のクレーター、フローティング、オレンジピール、フィッシュアイを生じ易くなり、また、組成物の消泡性等の問題も生じ易くなり、増量効果が認められないと同時に不経済であるとともに、硬化物の物性低下を来すので好ましくない。

20

25

尚、本発明において、必要に応じて、その他のカチオン重合可能なモノマー類、

例えば、環状エーテル類、環状エステル類、スピロオルソカルボネート類、ピシクロオルソエステル類、エポキシ化合物と共重合可能なポリオール類、光カチオン重合開始剤、チオキサントン等の光増感剤、シランカップリング剤等の改質剤等を含有させても差し支えない。その適用量は本発明の効果に悪影響を及ぼさない限り、  
5 特に限定されるものではない。

本発明において必要に応じてフィラーを用いることが可能である。フィラーとしては有機充填剤、無機充填剤のどちらでも使用可能であるが、熱膨張率を考慮に入れると、無機充填剤が好ましい。有機充填剤の例としては、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などが挙げられる。  
10 無機充填剤の例としては、アルミナ、タルク、ガラス粉末、セラミック粉末、結晶性シリカ、熔融シリカなどが挙げられる。また、フィラーの含有量は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない限り、特に限定されるものではない。

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、用途に応じて、液状のまま可撓性フィルム上に塗布するか、または可撓性フィルム上にスクリーン印刷するかなどの方法で適用されるが、特に電子部品の製造等の精密加工を必要とする場合には、この熱硬化性樹脂組成物を可撓性フィルム上に塗布、加熱するのがよい。  
15

前記可撓性フィルムとしては、例えば膜厚15～125 $\mu$ mの、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが挙げられる。

20 本発明の熱硬化性樹脂組成物は前記可撓性フィルム上に、アプリケーション、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターなどを用いて熱硬化後膜厚10～100 $\mu$ mとなるように塗布し、加熱することで塗膜を形成できる。

加熱硬化温度としては35～200℃、好ましくは45～150℃である。

25 加熱硬化時間としては10分～5時間、好ましくは30分～3時間である。

加熱硬化雰囲気としては、大気中、空気中、不活性ガス雰囲気中のいずれであ

ってもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は、後述する「硬化収縮による反りの測定」に基づく測定法Aによる反りが1.5 mm以下、好ましくは1.0 mm以下であり、測定法Bによる反りが6 mm以下、好ましくは5 mm以下である。

- 5 従って、硬化収縮の低減に伴って、硬化後の内部応力も低下し、精密な位置精度を要求される光部品、電子部品の組み立てなどに使用される接着剤、絶縁封止剤として良好な接着強度、反りの低減、寸法精度の向上が実現できる。

[実施例]

- 10 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

使用した原料を下記に示す。なお使用した原料の部は、重量部である。

- 15 CEL2081：ダイセル化学工業（株）製脂環式エポキシ樹脂、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3'，4'－エポキシシクロヘキサンカルボキシレートのエステル結合の間にε－カプロラクトンが開環付加した構造のものである。液状、エポキシ当量200～215。

CEL2021P：ダイセル化学工業（株）製脂環式エポキシ樹脂、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル－3'，4'－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート。

- 20 PCL308：ダイセル化学工業（株）製ポリカプロラクトントリオール、OH価195mg－KOH／g。

SI100L：三新化学工業（株）社製カチオン重合開始剤。

BYK333：ビックケミー社製シリコン系界面活性剤。

FC430：住友スリーエム製フッ素系界面活性剤。

（硬化収縮による反りの測定）

- 25 硬化性樹脂組成物を、ポリイミドフィルム（東レデュポン社製カプトン300H、厚み75 μm）に硬化後厚さ50 μmになるように塗布し、所定の温度および時間

加熱して硬化させた後、該塗布ポリイミドフィルムを40mm×45mmの小片に切断する。

測定法A：上記で得られた小片の片方の短辺を指で押さえ、残る片方の短辺の2つの頂点の高さを測定し、硬化収縮による反りとする。

- 5 測定法B：上記で得られた小片の中心を接地するようにし、4つの頂点の高さを測定し、硬化収縮による反りとする。

上記測定法AおよびBで試験する小片の数は、5以上として、硬化収縮による反りの値は、その平均値で示す。

(実施例1)

- 10 脂環式エポキシ樹脂CEL2081を100部、SI100Lを0.6部、およびBYK333を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、100℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは10.0mm、測定法Bでは4.0mmであった。

(実施例2)

- 15 脂環式エポキシ樹脂CEL2081を100部、SI100Lを0.6部、FC430を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、100℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは7.0mm、測定法Bでは2.3mmであった。

(実施例3)

- 20 脂環式エポキシ樹脂CEL2021Pを80部、ポリカプロラクトントリオールPCL308を20部、SI100Lを0.6部、FC430を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、65℃で2時間加熱後、さらに150℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは7.0mm、測定法Bでは2.3mmであった。

- 25 (比較例1)

脂環式エポキシ樹脂 CEL2021Pを100部、SI100Lを0.6部、

BYK 333を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、65℃で2時間加熱後、さらに150℃で1時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは24.5mm、測定法Bでは7.3mmであった。

5 (比較例2)

脂環式エポキシ樹脂CEL2021Pを100部、SI100Lを0.6部、BYK 333を0.1部からなる配合物をポリイミドフィルムに塗布し、90℃で2時間加熱して硬化させた後、該塗布フィルムについて、硬化収縮による反りを測定した結果、測定法Aでは20mm、測定法Bでは7.0mmであった。

10 上記の結果をまとめて表1に示す。

表1 (表中、原料の配合量は重量部である。)

原 料		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
脂環式エポキシ化合物	CEL2021P			80部	100部	100部
	CEL2081	100部	100部			
ポリオール	PCL308			20部		
カチオン重合開始剤	SI100L	0.6部	0.6部	0.6部	0.6部	0.6部
界面活性剤	FC430		0.1部			
	BYK333	0.1部		0.1部	0.1部	0.1部
硬化収縮による反り (mm)	測定法A	10.0	7.0	9.0	24.5	20.0
	測定法B	4.0	2.3	3.0	7.3	7.0

本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱後の硬化収縮が少なく、該組成物塗布後の可撓性フィルムの反りが少ない。

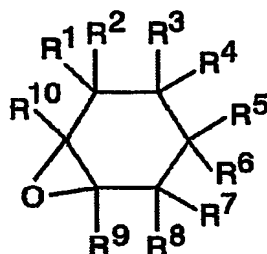
15 産業上の利用可能性

本発明の熱硬化性樹脂組成物及び該組成物の熱硬化物は、良好な接着強度、寸法精度を示す有用な素材として、特に精密な位置精度を要求される光部品や電子部品の組み立てなどに使用される接着剤や絶縁封止剤として、利用され得る。

## 請求の範囲

1. 下記一般式（1）に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物（a）、カチオン  
重合開始剤（i）、及び必要に応じて加えられる界面活性剤（e）からなる熱硬化  
5 性樹脂組成物。

一般式（1）



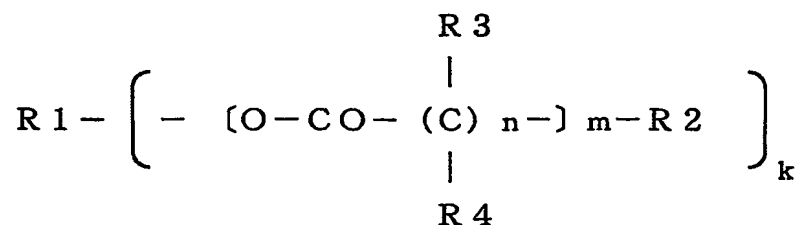
（ $R^1 \sim R^{10}$ は、水素、又は $C_1 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基（該炭化水素基  
内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでもよ  
い）であり、さらに、一般式（1）に示す構造から $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つが除か  
10 れた残基、又は一般式（1）に示す構造の $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つから水素が除か  
れた残基のいずれかであってもよい。なお、ここで、「基内」とは、基の内部、基  
の末端、又は基の結合を含むことを意味する。）

2. 前記の熱硬化性樹脂組成物に、さらに、末端に水酸基を二個以上有するポリオ  
ール（b）を含んでなる請求項1記載の熱硬化性樹脂組成物。

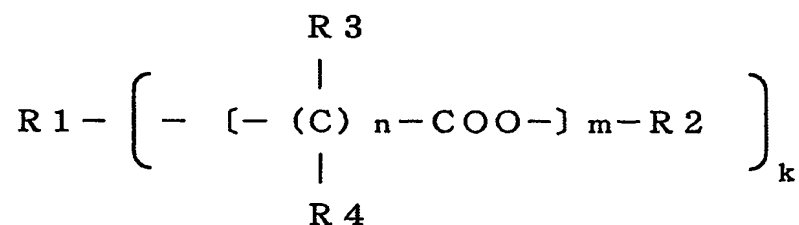
15 3. 下記一般式（2）に示す構造を有する脂環式エポキシ化合物（a'）、カチオ  
ン重合開始剤（i）、及び必要に応じて加えられる界面活性剤（e）からなる熱硬  
化性樹脂組成物。



一般式 (2)

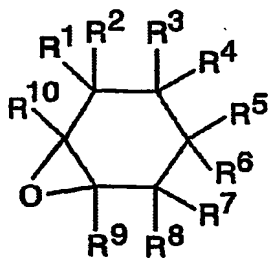


又は



(R1は、水素、又はk個のC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基（該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよい）であり、R2は、水素、ヒドロキシ基、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基（該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよい）であり、R1とR2のうちいずれか少なくとも一つは、下記式(1)に示す構造からR<sup>1</sup>~R<sup>10</sup>のいずれか一つが除かれた残基であり、R3及びR4は、それぞれ、水素、又はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>の炭化水素基であり、複数個のR3及びR4は同一または異なっているもよい。nは3~10の整数であり、mは2~10の整数であり、kは1~10の整数である。kが2以上のときはk個の基構造（すなわちk個のn、m、R2、R3及びR4）は、同一又は異なっているもよい。なお、ここで、「基内」とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。）

一般式 (1)



( $R^1 \sim R^{10}$ は、水素、又は $C_1 \sim C_{20}$ の飽和又は不飽和炭化水素基（該炭化水素基内にはエーテル結合、エステル結合またはアルコール性水酸基を含んでいてもよい）であり、さらに、一般式（1）に示す構造から $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つが除かれた残基、又は一般式（1）に示す構造の $R^1 \sim R^{10}$ のいずれか一つから水素が除かれた残基のいずれかであってもよい。なお、ここで、「基内」とは、基の内部、基の末端、又は基の結合を含むことを意味する。）

4. 界面活性剤（e）は、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤（e1）、及び／又は、炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤（e2）であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

5. 界面活性剤（e）は、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤（e1）、及び／又は、炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤（e2）であることを特徴とする請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

6. 界面活性剤（e）は、ジメチルシロキサン骨格を有するシリコン系界面活性剤（e1）、及び／又は、炭化水素系界面活性剤の疎水基をフッ素原子で一部あるいは全部を置換したフッ素系の界面活性剤（e2）であることを特徴とする請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。

7. 請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物。

8. 接着剤又は封止剤に使用される請求項7に記載の硬化物。

9. 硬化収縮による反りが、測定法Aで1.5 mm以下、測定法Bで6 mm以下である請求項7に記載の硬化物。

10. 硬化収縮による反りが、測定法Aで1.5 mm以下、測定法Bで6 mm以下である請求項8に記載の硬化物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16568

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/24, C08G59/68, C08L63/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G59/24, C08G59/68, C08L63/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1172393 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 16 January, 2002 (16.01.02), Claims; Par. Nos. [0500] to [0504] & JP 2001-172368 A Claims; Par. Nos. [0201] to [0203] & WO 01/44344 A1 & US 2003/32729 A1	1-10
X	JP 2002-338659 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.),	1-2, 4-5, 7-10
Y	27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0023], [0036] & WO 02/076966 A1 Claims; page 39 & EP 1389615 A1 & US 2003/59618 A1	3, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
12 March, 2004 (12.03.04)

Date of mailing of the international search report  
23 March, 2004 (23.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/16568

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-139663 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. Nos. [0031] to [0034] (Family: none)	1-2 3-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/24, C08G59/68, C08L63/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G59/24, C08G59/68, C08L63/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1172393 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, Ltd.) 2002. 01. 16, クレーム, [0500]-[0504] & JP 2001-172368 A, 特許請求の範囲, [0201]-[0203] & WO 01/44344 A1 & US 2003/32729 A1	1-10
X Y	JP 2002-338659 A (ダイセル化学工業株式会社) 2002. 11. 27, 特許請求の範囲, [0023], [0036] & WO 02/076966 A1, クレーム, 39頁 & EP 1389615 A1 & US 2003/59618 A1	1-2, 4-5, 7-10 3, 6
Y A	JP 2001-139663 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001. 05. 22, 特許請求の範囲, [0031]-[0034] (ファミリーなし)	1-2 3-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 03. 2004

国際調査報告の発送日

23. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4 J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455